

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-303066

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

C08G 61/02

C08G 61/12

C08L 65/00

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 11-113897

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1999

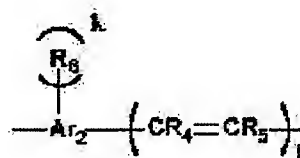
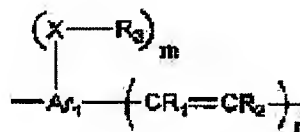
(72)Inventor : DOI HIDEJI
NOGUCHI MASANOBU
KITANO MAKOTO

(54) POLYMERIC PHOSPHOR AND POLYMERIC LUMINESCENT ELEMENT PREPARED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phosphor which exhibits a strong fluorescence by selecting a phosphor which has such characteristics that it state exhibits a fluorescence in the solid; the mol.wt. is in a specific range; it contains two kinds of repeating units; the ratio of the sum of the contents of the two kinds of repeating units to the total repeating units is a specified value or higher; and the ratio of the content of one kind of the two kinds of repeating units to the sum of the contents of the two kinds is in a specified range.

SOLUTION: The number average mol.wt. in terms of polystyrene is 5×10^4 – 1×10^8 . The two kinds of repeating units are represented by formulas I and II. The sum of the contents of repeating units represented by formulas I and II is 50 mol. % or higher, and the content of repeating units represented by formula I to the sum of the contents of repeating units represented by formulas I and II is 0.1–9 mol %. In the formulas Ar1 is an arylene group having 6–60 carbon atoms in the main chain or a divalent heterocyclic group having 4–60 carbon atoms in the main chain; (m) is an integer of 1–4; X is O or S; R3 is a 5–20C alkyl, or the like; (n) is 0 or 1; Ar2 is the same as Ar1; (k) is an integer of 1–4; and (l) is 0 or 1.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

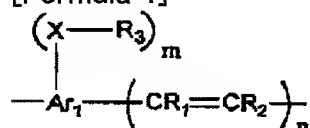
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has fluorescence by a solid state and number average molecular weights of polystyrene conversion are $5 \times 10^4 - 1 \times 10^8$, As opposed to the sum total of a repeating unit which the sum total of this repeating unit is more than [of all the repeating units] 50 mol %, and is shown by formula (1) and a formula (2) including respectively a repeating unit shown by following formula (1) and a formula (2) one or more kinds, A polymeric fluorescent substance, wherein a repeating unit shown by a formula (1) is less than more than 0.1 mol % 9 mol %.

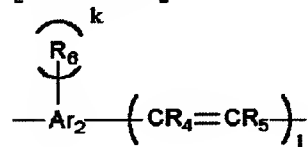
[Formula 1]



..... (1)

[Here, Ar₁ is an allylene group which the number of carbon atoms contained in a principal chain part becomes from six or more pieces [60 or less], or a divalent heterocyclic compound group with which the number of carbon atoms contained in a principal chain part consists of four or more pieces [60 or less]. When Ar₁ has two or more substituents, they may be the same and may differ, respectively. m is an integer of 1–4. X shows oxygen or sulfur. R₃ shows the basis chosen from the group which consists of the alkyl group of the carbon numbers 5–20, the aryl group of the carbon numbers 6–60, an arylated alkyl group of the carbon numbers 7–60, and a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4–60. R₁ and R₂ show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1–20, the aryl group of the carbon numbers 6–60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4–60, and a cyano group independently, respectively. n is 0 or 1.]

[Formula 2]



..... (2)

[Here, Ar₂ is an allylene group which the number of carbon atoms contained in a principal chain part becomes from six or more pieces [60 or less], or a divalent heterocyclic compound group with which the number of carbon atoms contained in a principal chain part consists of four or more pieces [60 or less]. k is an integer of 1–4. R₆ shows the basis chosen from the group which consists of an alkyl group of the carbon numbers 5–20, and an arylated alkyl group of the carbon numbers 7–60. When Ar₂ has two or more substituents, they may be the same and may differ, respectively. R₃ and R₄ show the basis chosen from the group which consists of hydrogen,

the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, and a cyano group independently, respectively. l is 0 or 1.]

[Claim 2]A polymers light emitting device, wherein the polymeric fluorescent substance according to claim 1 is contained in this luminous layer in a polymers light emitting device which has a luminous layer inter-electrode [which consists of the anode and the negative pole of a couple transparent / at least one side / or translucent].

[Claim 3]The polymers light emitting device according to claim 2 providing a layer which adjoins this electrode and contains a conductive polymer between at least one electrode and a luminous layer.

[Claim 4]The polymers light emitting device according to claim 2 having adjoined this electrode and providing an insulating layer of 2 nm or less of thickness between at least one electrode and a luminous layer.

[Claim 5]The polymers light emitting device according to any one of claims 2 to 4 providing a layer which adjoins this luminous layer and consists of an electron-transport-property compound between the negative pole and a luminous layer.

[Claim 6]The polymers light emitting device according to any one of claims 2 to 4 providing a layer which adjoins this luminous layer and consists of an electron hole transportability compound between the anode and a luminous layer.

[Claim 7]The polymers light emitting device according to any one of claims 2 to 4 providing a layer which adjoins this luminous layer and consists of an electron hole transportability compound between a layer which adjoins this luminous layer and consists of an electron-transport-property compound between the negative pole and a luminous layer, and the anode and a luminous layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polymers light emitting device (it may be hereafter called polymers LED.) which used a polymeric fluorescent substance and it.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the inorganic electroluminescent element (it may be hereafter called an inorganic EL element.) using the inorganic fluorescent substance as a luminescent material was used for displays, such as a source of sheet-like light as a back light, and a flat-panel display, for example, it needed exchange of high tension for making light emit.

[0003]In recent years, organic fluorescent dye is made into a luminous layer, and the organic electroluminescence element (it may be hereafter called an organic EL device.) which has the two-layer structure which laminated this and the organic charge transport compound used for the photo conductor of electro photography, etc. is reported (JP,59-194393,A). Since an organic EL device has the feature that luminescence of many colors is obtained easily in addition to a low voltage drive and high-intensity, compared with an inorganic EL element, many trials are reported about element structure, organic fluorescent dye, and an organic charge transport compound. [L with a Japanese journal OBU applied physics (Jpn.J.Appl.Phys.) of volume [27th] 269 pages (1988)] **[The 65th volume of journal OBU applied physics (J. Appl.Phys.), 3610 pages (1989)] .

[0004]Apart from the organic EL device using a low-molecular organic compound, about polymers LED using the luminescent material of the amount of polymers mainly. WO No. 9013148 public presentation specification, JP,3-244630,A, applied physics Letters (Appl.Phys.Lett.) -- the 58th volume, It is proposed at 1982 pages (1991) etc., and in the example of WO No. 9013148 public presentation specification. A soluble precursor is formed on an electrode and the poly (p-phenylenevinylene) (it may be hereafter called PPV.) thin film changed into conjugated system polymers being obtained and the element using it are indicated by heat-treating.

[0005]The conjugated system polymers in which itself has the feature that it is meltable to a solvent and heat treatment is unnecessary are illustrated by JP,3-244630,A. applied physics Letters (Appl.Phys.Lett.) -- polymers LED created also to the 58th volume and 1982 pages (1991) using a high polymer luminescent material and it meltable to a solvent is indicated.

[0006]It is thought that polymers LED is advantageous to large-area-izing or low-cost-izing, and the membranous mechanical strength is also excellent as compared with the case where a low molecule fluorescent substance is vapor-deposited since it is polymers since it can produce an organic layer easily by spreading.

[0007]As a polymeric fluorescent substance used for these polymers LED, conventionally, Besides the above-mentioned poly (p-phenylenevinylene), he is Polyful Oren (the 30th volume of Japanese journal OBU applied physics (Jpn.J.Appl.Phys.)). L1941 page (1991), a poly para-phenylene derivative (the 4th volume of advanced MATERIARUZU (Adv.Mater.), 36 pages (1992)), etc. are reported. Thus, in polymers LED, the polymeric fluorescent substance which has strong fluorescence was called for.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the low voltage and highly efficient polymers LED which it is efficient and can be driven using the polymeric fluorescent substance which has strong fluorescence, and this polymeric fluorescent substance.

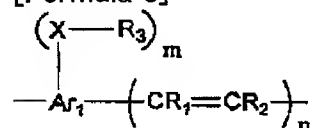
[0009]

[Means for Solving the Problem]As a result of seeing such a situation and examining it wholeheartedly, when a polymeric fluorescent substance including a specific repeating unit had especially strong fluorescence and moreover used this polymeric fluorescent substance, this invention persons found out that highly efficient low-voltage and polymers LED which it is efficient and can be driven was obtained, and resulted in this invention.

[0010]Namely, this invention, [1]It has fluorescence by a solid state and number average molecular weights of polystyrene conversion are $5 \times 10^4 - 1 \times 10^8$. As opposed to the sum total of a repeating unit which the sum total of this repeating unit is more than [of all the repeating units] 50 mol %, and is shown by formula (1) and a formula (2) including respectively a repeating unit shown with a following formula (1) and a following formula (2) one or more kinds, A repeating unit shown by a formula (1) starts a polymeric fluorescent substance which is less than more than 0.1 mol %9 mol %.

[0011]

[Formula 3]

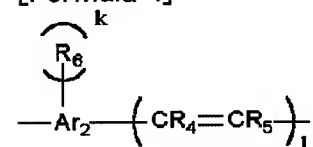


..... (1)

[Here, Ar_1 is an allylene group which the number of carbon atoms contained in a principal chain part becomes from six or more pieces [60 or less], or a divalent heterocyclic compound group with which the number of carbon atoms contained in a principal chain part consists of four or more pieces [60 or less]. When Ar_1 has two or more substituents, they may be the same and may differ, respectively. m is an integer of 1-4. X shows oxygen or sulfur. R_3 shows the basis chosen from the group which consists of the alkyl group of the carbon numbers 5-20, the aryl group of the carbon numbers 6-60, an arylated alkyl group of the carbon numbers 7-60, and a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60. R_1 and R_2 show the basis chosen from the group which consists of hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, and a cyano group independently, respectively. n is 0 or 1.]

[0012]

[Formula 4]



..... (2)

[Here, Ar_2 is an allylene group which the number of carbon atoms contained in a principal chain part becomes from six or more pieces [60 or less], or a divalent heterocyclic compound group with which the number of carbon atoms contained in a principal chain part consists of four or more pieces [60 or less]. k is an integer of 1-4. R_6 shows the basis chosen from the group which consists of an alkyl group of the carbon numbers 5-20, and an arylated alkyl group of the carbon numbers 7-60. When Ar_2 has two or more substituents, they may be the same and may differ, respectively. R_3 and R_4 show the basis chosen from the group which consists of hydrogen,

the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the aryl group of the carbon numbers 6-60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, and a cyano group independently, respectively. l is 0 or 1.]

This invention, [2]In the polymers light emitting device which has a luminous layer in inter-electrode [which consists of the anode and the negative pole of a couple transparent / at least one side / or translucent], the above-mentioned polymeric fluorescent substance is applied to the polymers light emitting device contained in this luminous layer.

[0013]

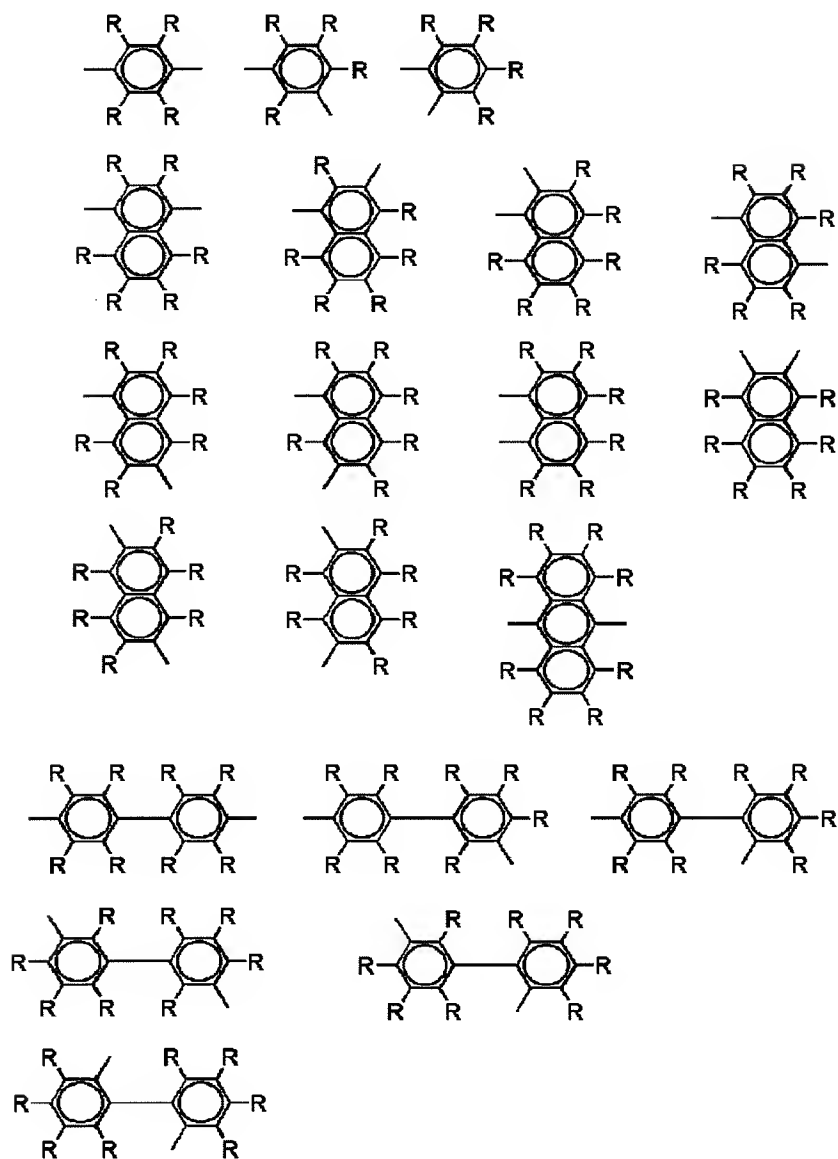
[Embodiment of the Invention]Hereafter, the polymeric fluorescent substance of this invention and polymers LED using it are explained in detail. The polymeric fluorescent substance of this invention has fluorescence by a solid state, and the number average molecular weights of polystyrene conversion are $5 \times 10^4 - 1 \times 10^8$, As opposed to the sum total of the repeating unit which the sum total of this repeating unit is more than [of all the repeating units] 50 mol %, and is shown by the formula (1) and a formula (2) including respectively the repeating unit shown by said formula (1) and a formula (2) one or more kinds, The repeating unit shown by a formula (1) is a polymeric fluorescent substance which is less than more than 0.1 mol %9 mol %. Although based also on the structure of a repeating unit, it is preferred that the repeating unit shown by a formula (1) is less than more than 0.2 mol %8 mol %.

[0014] Ar_1 and Ar_2 are an allylene group which the number of carbon atoms contained in a principal chain part becomes from six or more pieces [60 or less] independently, respectively, or a heterocyclic compound group with which the number of carbon atoms contained in a principal chain part consists of four or more pieces [60 or less].

[0015]What is necessary is just to choose as Ar_1 and Ar_2 , so that the fluorescent characteristic of a polymeric fluorescent substance may not be spoiled, and the basis of the bivalence illustrated by the following-izing 5, ** 6, ** 7, and ** 8 as a concrete example is mentioned.

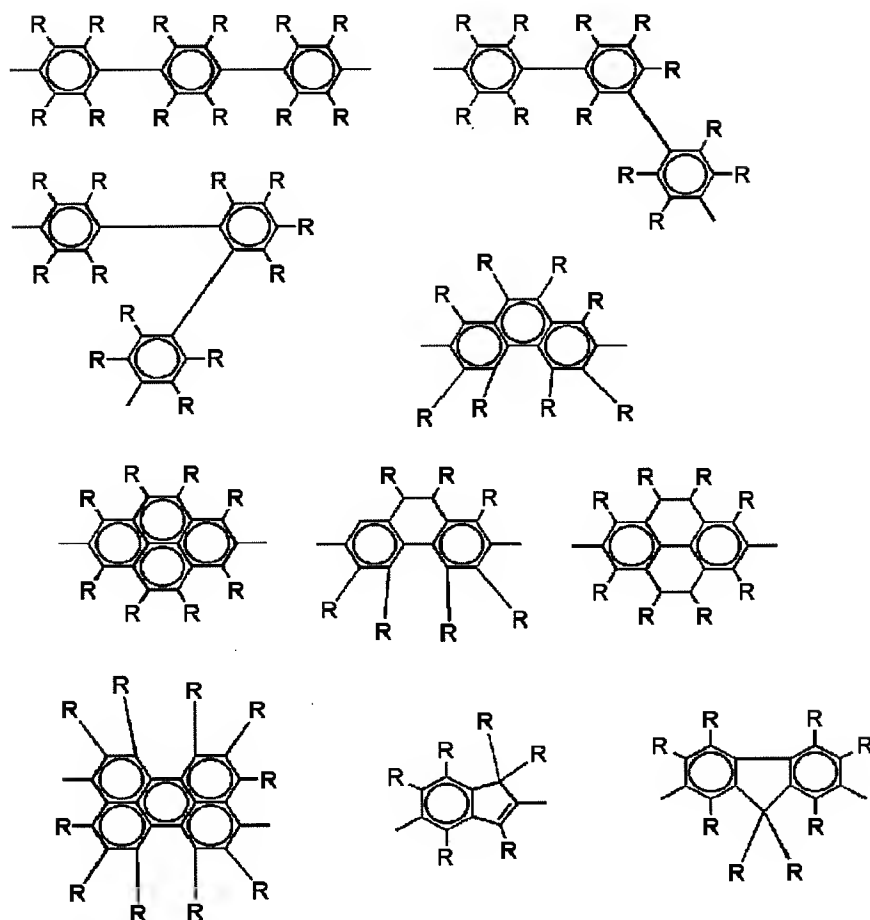
[0016]

[Formula 5]



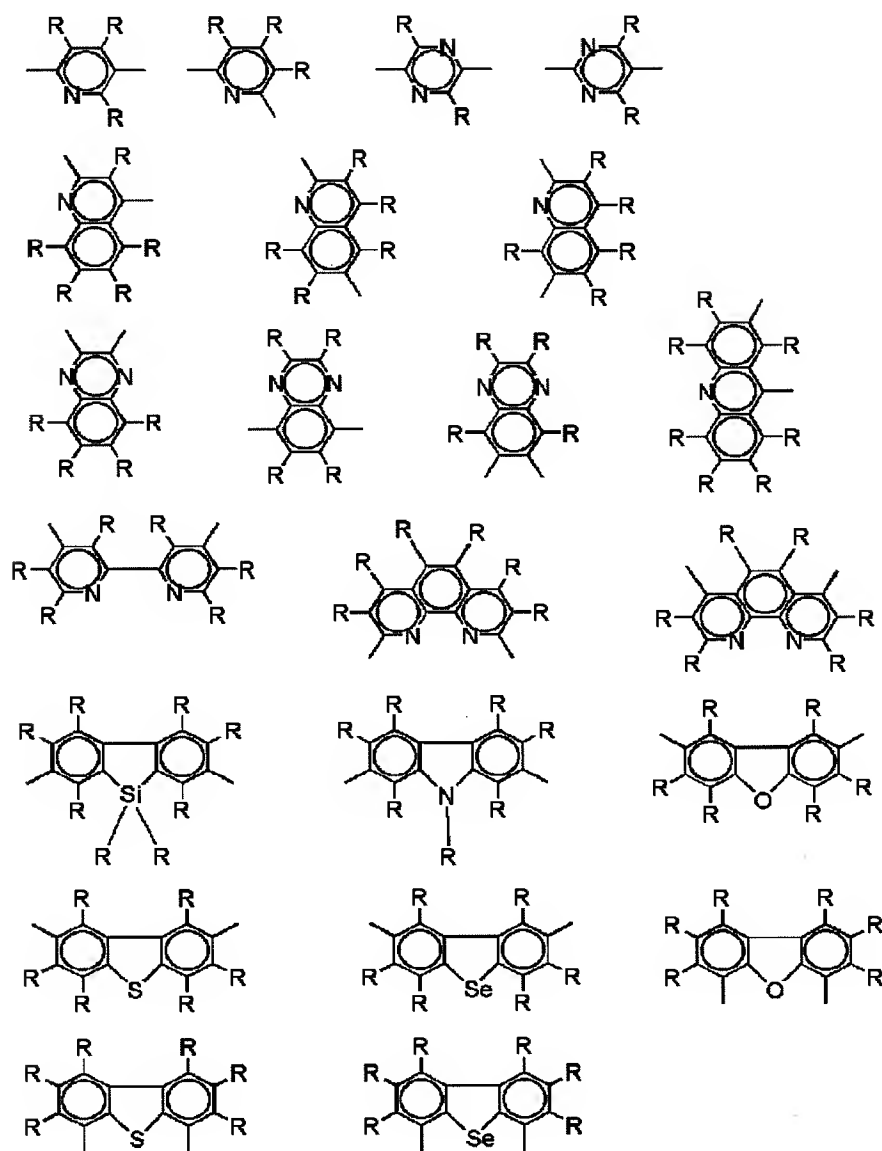
[0017]

[Formula 6]



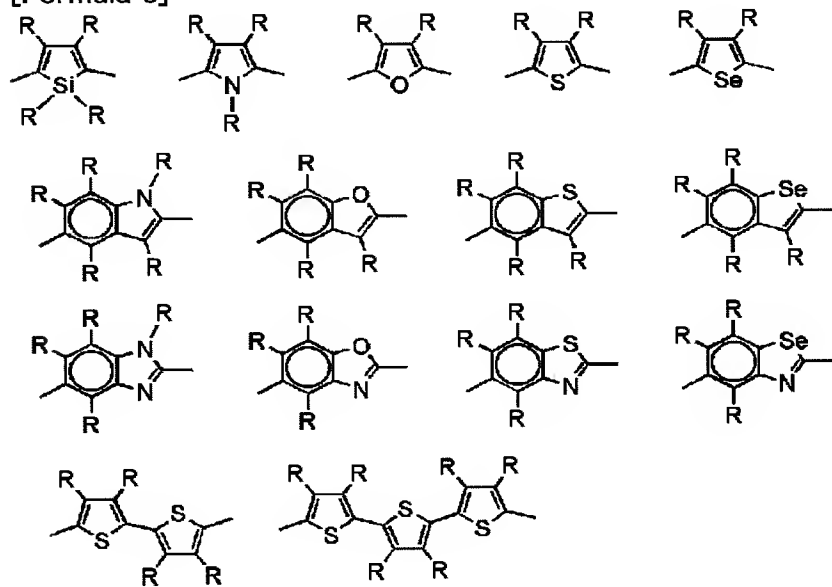
[0018]

[Formula 7]



[0019]

[Formula 8]



[0020]Here, in Ar_1 , although it is hydrogen or a substituent shown by $-X-R_3$, R is chosen so that Ar_1 may have 1-4 substituents shown by $-X-R_3$. In Ar_2 , although it is hydrogen or a substituent shown by R_6 , R is chosen so that Ar_2 may have 1-4 substituents shown by R_6 . In the above-mentioned example, although it has two or more R in one structural formula, they may be the same, may be different bases and are chosen independently, respectively. In order to improve the solubility to a solvent, it is preferred that there is little symmetry of the shape of a repeating unit including a substituent.

[0021]Although X shows oxygen or sulfur, especially its oxygen is preferred. R_3 is a basis chosen from a group which consists of an alkyl group of the carbon numbers 5-20, an aryl group of the carbon numbers 6-60, an arylated alkyl group of the carbon numbers 7-60, and a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60.

[0022]As a concrete example, as an alkyl group of the carbon numbers 5-20, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, a lauryl group, etc. are mentioned, and a pentyl group, a hexyl group, an octyl group, and a decyl group are preferred.

[0023]As an aryl group of the carbon numbers 6-60, they are a phenyl group, $C_1 - C_{12}$ alkoxyphenyl group (it is shown that $C_1 - C_{12}$ are the carbon numbers 1-12.). The following is also the same. $C_1 - C_{12}$ alkylphenyl group, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are illustrated, and $C_1 - C_{12}$ alkoxyphenyl group, $C_1 - C_{12}$ alkylphenyl group are preferred.

[0024]As an arylated alkyl group of the carbon numbers 7-60, A phenylmethyl group, a phenylethyl group, a phenylpropyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylmethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylpropyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylmethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkylphenyl propyl group, a naphthyl methyl group, They are illustrated by a naphthyl ethyl group, naphthyl propyl group, etc., and $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylmethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylpropyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylmethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkylphenyl propyl group are preferred.

[0025]As a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, a thienyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl thienyl group, A pyrrolyl group, a furil group, a pyridyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl pyridyl group, etc. are illustrated, and a thienyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl thienyl group, a pyridyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl pyridyl group are preferred.

[0026] R_6 is a basis chosen from a group which consists of an alkyl group of the carbon numbers 5-20, and an arylated alkyl group of the carbon numbers 7-60.

[0027]As a concrete example, as an alkyl group of the carbon numbers 5-20, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, a lauryl group, etc. are mentioned, and a pentyl group, a hexyl group, an octyl group, and a decyl group are preferred.

[0028]As an arylated alkyl group of the carbon numbers 7-60, A phenylmethyl group, a phenylethyl group, a phenylpropyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylmethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylpropyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylmethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkylphenyl propyl group, a naphthyl methyl group, They are illustrated by a naphthyl ethyl group, naphthyl propyl group, etc., and $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylmethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylethyl group, $C_1 - a C_{12}$ alkoxy phenylpropyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylmethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkyl phenylethyl group, $C_1 - C_{12}$ alkylphenyl propyl group are preferred.

[0029]In a substituent which contains an alkyl chain among examples of R, As an example when they being a straight chain, branching, annular either, or those combination, and not being a

straight chain, An isoamyl group, a 2-ethylhexyl group, a 3,7-dimethyloctyl group, a cyclohexyl group, 4-C₁ - C₁₂ alkyl cyclohexyl group, etc. are illustrated. In order to improve solubility to a solvent of a polymeric fluorescent substance, it is preferred that an alkyl chain which has annular or branching or more in one of substituents of Ar₁ or Ar₂ is contained.

[0030] In the above-mentioned formula (1), n is 0 or 1 and l is 0 or 1 in the above-mentioned formula (2). R₁ in the above-mentioned formula (1), R₂ and R₄ in the above-mentioned formula (2), and R₅, A basis chosen from a group which consists of hydrogen, an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group of the carbon numbers 6-60, a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, and a cyano group independently, respectively is shown.

[0031] When R₁, R₂, R₄, and R₅ describe a case where they are substituents other than hydrogen or a cyano group, as an alkyl group of the carbon numbers 1-20, A methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, a lauryl group, etc. are mentioned, and a methyl group, an ethyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, and an octyl group are preferred.

[0032] As an aryl group of the carbon numbers 6-60, a phenyl group, C₁ - C₁₂ alkoxyphenyl group, C₁ - C₁₂ alkylphenyl group, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are illustrated, and a phenyl group, C₁ - C₁₂ alkylphenyl group are preferred.

[0033] As a heterocyclic compound group of the carbon numbers 4-60, a thienyl group, C₁ - C₁₂ alkyl thienyl group, A pyrrolyl group, a furil group, a pyridyl group, C₁ - C₁₂ alkyl pyridyl group, etc. are illustrated, and a thienyl group, C₁ - C₁₂ alkyl thienyl group, a pyridyl group, C₁ - C₁₂ alkyl pyridyl group are preferred.

[0034] As for an end group of a polymeric fluorescent substance, since a luminescent characteristic and a life when an element is used may fall if a polymerization activity group remains as it is, being protected by a stable basis is preferred. What has the conjugated bond which followed conjugate structure of a main chain is more preferred, for example, structure combined with an aryl group or a heterocyclic compound group via a vinylene group is illustrated. Specifically, a substituent of a statement, etc. are illustrated by ** 10 of JP,9-45478,A.

[0035] As a synthetic method of this polymeric fluorescent substance, when it has a vinylene group in a main chain, a method of a statement is mentioned, for example to JP,5-202355,A. Namely, a polymerization by a Wittig reaction of a dialdehyde compound and a diphosphonium salt compound, As a divinyl compound and a dihalogen compound, or a polymerization by a vinyl halogenated compound independent Heck reaction, A polymerization by the Horner-Wadsworth-Emmons method of a dialdehyde compound and a JI phosphite compound, Methods, such as a polycondensation by the dehydrohalogenation method of a compound for having two halogenation methyl groups, a polycondensation by a sulfonium salinity solution of a compound which has two sulfonium bases, and a polymerization by a Knoevenagel reaction of a dialdehyde compound and a JIASETO nitril compound, are illustrated.

[0036] In not having a vinylene group in a main chain, For example, a method of polymerizing with oxidizers which polymerize by a Suzuki coupling reaction from an applicable monomer, such as a method and FeCl₃, a method of carrying out oxidative polymerization electrochemically, or a method by disassembly of intermediate polymers which have a suitable leaving group is illustrated.

[0037] This polymeric fluorescent substance is a range which spoils neither a fluorescent characteristic nor the charge transport characteristic, and may include repeating units other than a repeating unit shown by formula (1) and a formula (2). A repeating unit shown by formula (1) and a formula (2) and other repeating units may be connected in a unit of non-conjugate which has an ether group, an ester group, an amide group, an imido group, etc., and those disconjugation portions may be contained in a repeating unit. This polymeric fluorescent substance may be randomness, a block, or a graft copolymer, and may be polymers which have those interim structures, for example, a random copolymer which is tinged with block nature.

From a viewpoint of obtaining a polymeric fluorescent substance with a high quantum yield of fluorescence, a random copolymer, and a block or a graft copolymer which is tinged with block nature is more preferred than a perfect random copolymer. A main chain has branching, and it is contained also when there are three or more end pieces.

[0038] Since luminescence from a thin film is used, that in which this polymeric fluorescent substance has fluorescence by a solid state is used suitably. As a good solvent to this polymeric fluorescent substance, chloroform, a methylene chloride, a dichloroethane, a tetrahydrofuran, toluene, xylene, mesitylene, a decalin, n-butylbenzene, etc. are illustrated. Although based also on structure and a molecular weight of a polymeric fluorescent substance, it can be made to usually dissolve in these solvents 0.1% of the weight or more.

[0039] Molecular weights of this polymeric fluorescent substance are $5 \times 10^4 - 1 \times 10^8$ in polystyrene conversion, and those degrees of polymerization change also with repeated structure or its rate. from a point of membrane formation nature -- general -- the total number of repeated structure -- desirable -- 20-10000 -- further -- desirable -- 30-10000 -- it is 50-5000 especially preferably.

[0040] Since the purity affects a luminescent characteristic when using these polymeric fluorescent substances as a luminescent material of polymers LED, It is preferred to polymerize, after refining a monomer before a polymerization by methods, such as distillation, sublimation refining, and recrystallization, and it is preferred after composition to carry out purification processing of reprecipitation refining, judgment by chromatography, etc.

[0041] Next, polymers LED of this invention is explained. In polymers LED which has a luminous layer in inter-electrode [which consists of the anode and the negative pole of a couple transparent / at least one side / or translucent as a structure of polymers LED of this invention], it is required to contain a polymeric fluorescent substance of this invention in this luminous layer. Between polymers LED, the anode, and a luminous layer which provided an electron transport layer between the negative pole and a luminous layer as polymers LED of this invention, Polymers LED etc. which provided an electron transport layer between polymers LED, the negative pole, and a luminous layer which provided an electron hole transporting bed, and provided an electron hole transporting bed in it between the anode and a luminous layer are mentioned. For example, specifically, the following structures of a-d are illustrated.

a) The anode / luminous layer / negative pole b anode / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole c anode / luminous layer / electron transport layer / negative pole d anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole (here, it is shown that each class adjoins and / is laminated.) It is below the same.

[0042] A luminous layer is a layer which has a function which emits light, and is a layer in which an electron hole transporting bed has the function to convey an electron hole here, and an electron transport layer is a layer which has the function to convey an electron. An electron transport layer and an electron hole transporting bed are generically called a charge transport layer. A luminous layer, an electron hole transporting bed, and an electron transport layer may be used more than two-layer independently, respectively.

[0043] Generally what has the function to improve electric charge injection efficiency from an electrode among charge transport layers which adjoined an electrode and were provided, and has the effect of dropping driver voltage of an element may be called especially an electric charge pouring layer (a hole injection layer, an electronic injection layer).

[0044] Furthermore, for an improvement of improvement in adhesion with an electrode, and electric charge pouring from an electrode, an electrode may be adjoined, and the aforementioned electric charge pouring layer or an insulating layer of 2 nm or less of thickness may be provided, and a thin buffer layer may be inserted in an interface of a charge transport layer or a luminous layer for improvement in adhesion of an interface, mixed prevention, etc. About turn of a layer to laminate, a number, and thickness of each class, luminous efficiency and an element life can be taken into consideration, and it can use suitably.

[0045] In this invention, polymers LED which adjoined the negative pole and provided an electric charge pouring layer as polymers LED which provided an electric charge pouring layer (an

electronic injection layer, a hole injection layer), and polymers LED which adjoined the anode and provided an electric charge pouring layer are mentioned. For example, specifically, the following structures of e-p are mentioned.

e) Anode / electric charge pouring layer / luminous layer / negative pole f anode / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole g anode / electric charge pouring layer / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole h anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole i anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electric charge pouring layer / negative pole j anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer/. Electric charge pouring layer / negative pole k anode / electric charge pouring layer / luminous layer / charge transport layer / negative pole l anode / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole m anode / electric charge pouring layer / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole n anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / charge transport layer / negative pole o anode / electron hole transporting bed/. A luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole p anode / electric charge pouring layer / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / electric charge pouring layer / negative pole [0046]

As a concrete example of an electric charge pouring layer, it is provided between a layer, and the anode and an electron hole transporting bed containing a conductive polymer. It is provided between a layer, and the negative pole and an electron transport layer containing material which has the ionization potential of a middle value of an anode material and a hole transporting material included in an electron hole transporting bed, and a layer containing material which has the electron affinity of a middle value of a cathode material and an electron transport material included in an electron transport layer are illustrated.

[0047]In the case of an included layer, the above-mentioned electric charge pouring layer a conductive polymer electrical conductivity of this conductive polymer, It is preferred that more than 10^{-5} S/cm is below 10^3 , in order to make leakage current between emission pixels small, below 10^2 is [more than 10^{-5} S/cm] more preferred, and below 10^1 is [more than 10^{-5} S/cm] still more preferred. Usually, in order for below 10^3 to carry out [more than 10^{-5} S/cm] electrical conductivity of this conductive polymer, optimum dose of ion is doped to this conductive polymer.

[0048]If a kind of ion to dope is a hole injection layer and they are an anion and an electronic injection layer, it is a cation. As an example of an anion, polystyrene sulfonate ion, alkylbenzene-sulfonic-acid ion, camphor sulfonic acid ion, etc. are illustrated, and a lithium ion, sodium ion, potassium ion, tetrabutyl ammonium ion, etc. are illustrated as an example of a cation. As thickness of an electric charge pouring layer, it is 1 nm - 100 nm, for example, and 2 nm - 50 nm are preferred.

[0049]What is necessary is just to choose suitably material used for an electric charge pouring layer by a relation with material of an electrode or an adjoining layer, Conductive polymers, such as poly aniline and its derivative, a polythiophene and its derivative, polyphenylene vinylene and its derivative, poly thienylene vinylene, and its derivative, metal phthalocyanines (copper phthalocyanine etc.), carbon, etc. are illustrated.

[0050]An insulating layer of 2 nm or less of thickness has a function which makes electric charge pouring easy. As a material of the above-mentioned insulating layer, metal fluoride, a metallic oxide, an organic insulating material, etc. are mentioned. Polymers LED which adjoined the negative pole and provided an insulating layer of 2 nm or less of thickness as polymers LED which provided an insulating layer of 2 nm or less of thickness, and polymers LED which adjoined the anode and provided an insulating layer of 2 nm or less of thickness are mentioned.

[0051]Concrete for example, structure of following q-ab is mentioned.

q) The insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / negative pole u anode / electron hole transporting bed / luminous layer of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole t anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole s anode / thickness of 2 nm or

less of the insulating layer / luminous layer / negative pole r anode / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the anode / thickness. 2 nm of the insulating layer / negative pole y anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / luminous layer / electron transport layer / negative pole x anode / luminous layer / electron transport layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole w anode / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole v anode / thickness of 2 nm or less of /thickness. Insulating-layer [of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole ab anode / thickness of 2 nm or less of an insulating layer / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / negative pole aa anode / electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / thickness of 2 nm or less of the insulating layer / negative pole z anode / thickness of 2 nm or less of the following insulating layer / luminous layer / electron transport layer / thickness]/. The insulating layer/negative pole of 2 nm or less of an electron hole transporting bed / luminous layer / electron transport layer / thickness [0052]By using a polymeric fluorescent substance of such organic solvent fusibility in the case of polymers LED creation, When what is necessary is just for after-spreading desiccation to have removed a solvent for this solution when membranes were formed from a solution and a charge transporting material and a luminescent material are mixed, same technique can be applied, and it is dramatically advantageous on manufacture. As a method for film deposition from a solution, a spin coat method, casting method, The applying methods, such as the micro gravure coating method, the gravure coating method, the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and the ink jet printing method, can be used.

[0053]Although what is necessary is for an optimum value to change as thickness of a luminous layer with polymeric fluorescent substances to be used, and just to choose so that it may become driver voltage and a value with moderate luminous efficiency, for example from 1 nm, it is 1 micrometer, and is 2 nm – 500 nm preferably, and they are 5 nm – 200 nm still more preferably.

[0054]Mixed use of the luminescent materials for example, other than this polymeric fluorescent substance may be carried out at a luminous layer. A publicly known thing can be used as this luminescent material. In a low molecular weight compound, for example A naphthalene derivative, anthracene, or its derivative, Perylene or its derivative, a poly methine system, a xanthene series, a coumarin series, Coloring matter, such as a cyanine system, 8-hydroxyquinoline or a metal complex of the derivative, aromatic amine, a tetraphenylcyclopentadiene, its derivative, tetraphenylbutadiene, or its derivative can be used.

[0055]Specifically, it is usable in publicly known things, such as what is indicated, for example in JP,57-51781,A and a 59-194393 gazette.

[0056]When polymers LED of this invention has an electron hole transporting bed, as a hole transporting material used, A polyvinyl carbazole or its derivative, polysilane, or its derivative, A polysiloxane derivative, a pyrazoline derivative which have aromatic amine in a side chain, An arylamine derivative, a stilbene derivative, a triphenyl diamine derivative, Poly aniline or its derivative, a polythiophene or its derivative, poly (p-phenylenevinylene), its derivative, poly (2,5-thienylene vinylene), or its derivative is illustrated.

[0057]As this hole transporting material, specifically JP,63-70257,A, What is indicated in a 63-175860 gazette, JP,2-135359,A, a 2-135361 gazette, a 2-209988 gazette, a 3-37992 gazette, and a 3-152184 gazette is illustrated.

[0058]In these, as a hole transporting material used for an electron hole transporting bed, a polyvinyl carbazole or its derivative, A polysiloxane derivative which has an aromatic amine compound group in polysilane or its derivative, a side chain, or a main chain, Poly aniline or its derivative, a polythiophene, or its derivative, Polymers hole transporting materials, such as poly (p-phenylenevinylene), its derivative, poly (2,5-thienylene vinylene), or its derivative, are preferred, It is a polysiloxane derivative which has aromatic amine still more preferably in a polyvinyl carbazole or its derivative, polysilane or its derivative, a side chain, or a main chain. It is preferred to distribute a high polymer binder in the case of a low-molecular hole transporting

material, and to use for it.

[0059]A polyvinyl carbazole or its derivative is obtained, for example from a vinyl monomer by cationic polymerization or a radical polymerization.

[0060]As polysilane or its derivative, a compound given in the 89th volume of a chemical review (Chem.Rev.), 1359 pages (1989), and the British patent GB No. 2300196 public presentation specification etc. are illustrated. Although a synthesizing method can also use a method of a statement for these, especially the Kipping method is used suitably.

[0061]That to which a polysiloxane or its derivative has the structure of the above-mentioned low molecule hole transporting material in a side chain or a main chain since there is almost no electron hole transportability in siloxane skeletal structure is used suitably. What has especially the aromatic amine of electron hole transportability in a side chain or a main chain is illustrated.

[0062]Although there is no restriction in a method of membrane formation of an electron hole transporting bed, in a low molecule hole transporting material, a method by membrane formation from a mixed solution with a high polymer binder is illustrated. In a polymers hole transporting material, a method by membrane formation from a solution is illustrated.

[0063]As a solvent used for membrane formation from a solution, if a hole transporting material is dissolved, there will be no restriction in particular. As this solvent, chlorine-based solvents, such as chloroform, a methylene chloride, and a dichloroethane, Ester solvent, such as ketone solvent, such as aromatic hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, toluene, and xylene, acetone, and methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, and ethyl Cellosolve acetate, is illustrated.

[0064]As a method for film deposition from a solution, a spin coat method from a solution, casting method, The applying methods, such as the micro gravure coating method, the gravure coating method, the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and the ink jet printing method, can be used.

[0065]What has absorption what does not check charge transport to a degree very much is preferred as a high polymer binder to mix, and not strong to visible light is used suitably. As this high polymer binder, polycarbonate, polyacrylate, polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, polyvinyl chloride, a polysiloxane, etc. are illustrated.

[0066]Although what is necessary is for an optimum value to change as thickness of an electron hole transporting bed with materials to be used, and just to choose so that it may become driver voltage and a value with moderate luminous efficiency, thickness which a pinhole does not generate at least is required, and if not much thick, driver voltage of an element becomes high and is not preferred. Therefore, as thickness of this electron hole transporting bed, for example from 1 nm, it is 1 micrometer, and is 2 nm - 500 nm preferably, and they are 5 nm - 200 nm still more preferably.

[0067]In this invention, when polymers LED has an electron transport layer, a publicly known thing can be used as an electron transport material used, An oxadiazole derivative, anthraquinodimethane, or its derivative, Benzoquinone or its derivative, a naphthoquinone, or its derivative, A metal complex of anthraquinone or its derivative, tetracyano ANSURA quinodimethane or its derivative, a fluorenone derivative, diphenyldicyanoethylene or its derivative, a diphenoquinone derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative, etc. are illustrated.

[0068]Specifically, what is indicated in JP,63-70257,A, a 63-175860 gazette, JP,2-135359,A, a 2-135361 gazette, a 2-209988 gazette, a 3-37992 gazette, and a 3-152184 gazette is illustrated.

[0069]Among these An oxadiazole derivative, benzoquinone, or its derivative, A metal complex of anthraquinone, its derivative, 8-hydroxyquinoline, or its derivative is preferred, 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-buthylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, benzoquinone, anthraquinone, and tris(eight quinolinol) aluminum are still more preferred.

[0070]As a method of forming an electron transport layer, a method according [a method by membrane formation from a vacuum deposition method, a solution, or a molten state from powder] to a solution or membrane formation from a molten state with a polymers electron transport material is illustrated with a low molecule electron transport material, respectively. A

high polymer binder may be used together at the time of membrane formation from a solution or a molten state.

[0071]As a solvent used for membrane formation from a solution, if an electron transport material and/or a high polymer binder are dissolved, there will be no restriction in particular. As this solvent, chlorine-based solvents, such as chloroform, a methylene chloride, and a dichloroethane, Ester solvent, such as ketone solvent, such as aromatic hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran, toluene, and xylene, acetone, and methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, and ethyl Cellosolve acetate, is illustrated.

[0072]As a method for film deposition from a solution or a molten state, A spin coat method, casting method, the micro gravure coating method, the gravure coating method, The applying methods, such as the bar coat method, the roll coat method, the wire bar coat method, a dip coating method, a spray coating method, screen printing, flexo print processes, offset printing, and the ink jet printing method, can be used.

[0073]What has absorption what does not check charge transport to a degree very much is preferred as a high polymer binder to mix, and not strong to visible light is used suitably. As this high polymer binder, poly (N-vinylcarbazole), poly aniline, or its derivative, A polythiophene or its derivative, poly (p-phenylenevinylene), or its derivative, Poly (2,5-thienylene vinylene) or its derivative, polycarbonate, polyacrylate, polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, polyvinyl chloride, or a polysiloxane is illustrated.

[0074]Although what is necessary is for an optimum value to change as thickness of an electron transport layer with materials to be used, and just to choose so that it may become driver voltage and a value with moderate luminous efficiency, thickness which a pinhole does not generate at least is required, and if not much thick, driver voltage of an element becomes high and is not preferred. Therefore, as thickness of this electron transport layer, for example from 1 nm, it is 1 micrometer, and is 2 nm - 500 nm preferably, and they are 5 nm - 200 nm still more preferably.

[0075]The substrate which forms polymers LED of this invention can form an electrode, a luminous layer can be applied, and glass, a plastic, a high polymer film, a silicon substrate, etc. should just be illustrated. It is preferred that an electrode opposite in the case of an opaque substrate is transparent or translucent.

[0076]In this invention, although it is preferred that the anode side is transparent or translucent, as a material of this anode, a conductive metal oxide film, a translucent metal thin film, etc. are used. Films (NESA etc.) specifically created using electrically conductive glass which consists of indium tin oxide (ITO), a zinc oxide (ZnO), tin oxide (SnO₂), etc., gold and platinum, silver, copper, etc. are used, and ITO, ZnO, and SnO₂ are preferred. As a manufacturing method, a vacuum deposition method, sputtering process, the ion plating method, plating, etc. are mentioned. Organic transparent conducting films, such as poly aniline or its derivative, a polythiophene, or its derivative, may be used as this anode.

[0077]As a material of the negative pole used by polymers LED of this invention, a small material of a work function is preferred. For example, aluminum, indium, magnesium, calcium, lithium, A magnesium silver alloy, a magnesium indium alloy, a magnesium aluminum alloy, An indium silver alloy, a lithium aluminum alloy, a lithium Magnesium alloy, a lithium indium alloy, a calcium aluminum alloy, graphite, or intercalated graphite is used.

[0078]As a manufacturing method of the negative pole, a vacuum deposition method, sputtering process, the laminating method that bonds a metal thin film by thermo-compression, etc. are used. It may equip with a protective layer which protects this polymers LED after negative pole production. In order to use this polymers LED stably over a long period of time and to protect an element from the exterior, it is preferred to equip with a protective layer and/or a protective cover.

[0079]As this protective layer, a high molecular compound, a metallic oxide, metal fluoride, metallic boride, etc. can be used. As a protective cover, a glass plate, a plastic sheet which performed low coefficient-of-water-permeability processing to the surface, etc. can be used,

and a method of pasting this covering together to an element substrate and sealing it by thermal effect resin or photo-curing resin, is used suitably. If space is maintained using a spacer, it is easy to prevent an element getting damaged. If inertness gas like nitrogen or argon is enclosed with this space, oxidation of the negative pole can be prevented and it will become easy by installing driers, such as barium oxide, in this space further to control that moisture to which it stuck by a manufacturing process gives a damage to an element. It is [among these] preferred to take any one or more policies.

[0080]What is necessary is just to arrange so that the anodes and the negative poles of surface state may overlap in order to obtain an element of surface state using polymers LED of this invention. What is necessary is just to form in pattern state an electrode of either one of a method of installing a mask which provided a window of pattern state in the surface of a light emitting device of said surface state, a method of forming an organic layer of a nonluminescent part extremely thickly, and making it nonluminescent substantially, the anode or the negative pole and both, in order to obtain luminescence of pattern state. What is necessary is just to arrange so that the anode and the negative pole may be formed in stripe shape and it may intersect perpendicularly in order [both] to consider it as a dot-matrix element. A partial colored presentation and a multicolor display are attained by distinguishing by different color a polymeric fluorescent substance in which the luminescent color of two or more kinds differs with.

[0081]

[Example]Hereafter, in order to explain this invention still in detail, an example is shown, but this invention is not limited to these. Here, about the number average molecular weight, the number average molecular weight of polystyrene conversion was calculated with gel permeation chromatography (GPC) by using chloroform as a solvent.

The bromine methylation thing 2g and the 2-methoxy- 5 of example 1 <composition of polymeric fluorescent substance 1> p-(2-ethylhexyl) toluene -(2-ethylhexyloxy)- 0.067 g of p-xylylenedichloride is dissolved in 350 g of dry 1,4-dioxane, After carrying out bubbling and deaerating with nitrogen for 15 minutes, temperature up of the reaction solution was carried out to 95 **. The solution of 20 g of t-BUOKISHI potassium 1.4g / dry 1,4-dioxane was dropped at this solution in 5 minutes. After carrying out temperature up of this solution to 97 ** furthermore, the solution of 15 g of t-BUOKISHI potassium 1.2g / dry 1,4-dioxane was dropped. It was made to react at 98 ** then for 2 hours. It cooled at 50 ** after the reaction, and the mixed liquor of acetic acid/1,4-dioxane was added, and it neutralized. It poured in after cooling radiationally to a room temperature into the ion exchange water which stirred this reaction mixture. Next, the ** exception carried out precipitate which deposited and methanol washed. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 0.3g was obtained. Next, this was dissolved in the tetrahydrofuran, this was poured out into methanol and reprecipitation refining was carried out. After washing this precipitate by ethanol, reduced pressure drying was carried out and the polymeric fluorescent substance 1 was obtained.

[0082]The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 1 was 6.4×10^4 . About the structure of this polymeric fluorescent substance 1, the spectrum equivalent to about 92:8 copolymer of 2-methyl-5-(2-ethylhexyl)-p-phenylenevinylene and 2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene was acquired by $^1\text{H-NMR}$. [0083]In 2.44 g of example 2 <composition of polymeric fluorescent substance 2> 2,5-diocetyl- p-xylylene dibromide, and the liquid which dissolved 0.13 g of 2 methoxy 5-(2-ethylhexyloxy) p-xylylene dichloride in 150 g of xylene. After the liquid which dissolved the tert-butoxypotassium 3.36g in THF30g was dropped at a room temperature, it was made to react at a room temperature succeedingly for 7 hours. Next, this reaction mixture was poured out into methanol containing 1.8 ml of glacial acetic acid, it was crowded, and the generated red precipitate was filtered and collected.

[0084]Next, washing, then ethanol / ion-exchange-water mixed solvent repeated and washed this precipitate by ethanol, and, finally it washed by ethanol. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 1.5g was obtained. Next, this polymer was dissolved in chloroform.

This polymer solution was poured out into methanol, and reprecipitation refining was crowded and carried out. After collecting precipitate, reduced pressure drying of this was carried out, and the polymeric fluorescent substance 2 was obtained.

[0085]The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 2 was 4.0×10^5 . About the structure of this polymeric fluorescent substance 2, the spectrum which is alike by $^1\text{H-NMR}$ and is equivalent to about 96:4 copolymer of 2,5-diethyl- p-phenylenevinylene and 2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene more was acquired. [0086]2.44 g of example 3 <composition of polymeric fluorescent substance 3> 2,5-diethyl p-xylylene dibromide and 0.21 g of 2 methoxy 5-(2-ethylhexyloxy) p-xylylene dichloride are dissolved in 300 g of dry 1,4-dioxane, After carrying out bubbling and deaerating with nitrogen for 15 minutes, temperature up of the reaction solution was carried out to 90 **. The solution of 20 g of t-BUOKISHI potassium 1.4g / dry 1,4-dioxane was dropped at this solution in 5 minutes. After carrying out temperature up of this solution to 97 ** furthermore, the solution of 15 g of t-BUOKISHI potassium 1.2g / dry 1,4-dioxane was dropped. It was made to react at 95 ** then for 3 hours. It cooled at 50 ** after the reaction, and the mixed liquor of acetic acid/1,4-dioxane was added, and it neutralized. It poured in after cooling radiationally to a room temperature into the ion exchange water which stirred this reaction mixture. Next, the ** exception carried out precipitate which deposited and it washed by ethanol. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 1.1g was obtained. Next, after dissolving this in chloroform, this was poured out into methanol and reprecipitation refining was carried out. After washing this precipitate by ethanol, reduced pressure drying was carried out and the polymeric fluorescent substance 3 was obtained.

[0087]The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 3 was 3.6×10^5 . About the structure of this polymeric fluorescent substance 3, the spectrum equivalent to about 92:8 copolymer of 2,5-diethyl- p-phenylenevinylene and 2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene was acquired by $^1\text{H-NMR}$. [0088]In the liquid which dissolved in 150 g of xylene, 2.44 g of example 4 <composition of polymeric fluorescent substance 4> 2,5-diethyl p-xylylene dibromide, and 0.17 g of 2,5-diethyloxy-p-xylylene dichloride. After the liquid which dissolved the tert-butoxypotassium 3.36g in THF30g was dropped at a room temperature, it was made to react at a room temperature succeedingly for 7 hours. Next, this reaction mixture was poured out into methanol containing 1.8 ml of glacial acetic acid, it was crowded, and the generated red precipitate was filtered and collected. Next, washing, then ethanol / ion-exchange-water mixed solvent repeated and washed this precipitate by ethanol, and, finally it washed by ethanol. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 1.3g was obtained. Next, this polymer was dissolved in chloroform. This polymer solution was poured out into methanol, and reprecipitation refining was crowded and carried out. After collecting precipitate, reduced pressure drying of this was carried out, and the polymeric fluorescent substance 4 was obtained.

[0089]The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 4 was 4.0×10^5 . About the structure of this polymeric fluorescent substance 4, the spectrum equivalent to about 96:4 copolymer of 2,5-diethyl- p-phenylenevinylene and 2 and 5-diethyloxy p-phenylenevinylene was acquired by $^1\text{H-NMR}$. [0090]In the solution which dissolved in THF300g, 3.32 g of comparative example 1 <composition of polymeric fluorescent substance 5> 2-methoxy 5-(2-ethylhexyloxy) p-xylylene dichloride. After the liquid which dissolved the tert-butoxypotassium 6.72g in THF30g was dropped at a room temperature, it was made to react at a room temperature succeedingly for 7 hours. Next, this reaction mixture was poured out into methanol containing 3.5 ml of glacial acetic acid, it was crowded, and the generated red precipitate was filtered and collected. Next, washing, then ethanol / ion-exchange-water mixed solvent repeated and washed this precipitate by ethanol, and, finally it washed by ethanol. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 1.3g was obtained. Next, this polymer was dissolved in toluene. This polymer solution was poured out into methanol, and reprecipitation refining was crowded and carried out. After

collecting precipitate, reduced pressure drying of this was carried out, and the polymeric fluorescent substance 5 was obtained.

[0091]The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 5 was 9.9×10^4 . About the structure of this polymeric fluorescent substance 5, the spectrum equivalent to poly (2-methoxy-5-(2-ETHIERU hexyloxy)-p-phenylenevinylene) was acquired by $^1\text{H-NMR}$.

[0092]In 2.44 g of comparative example 2 <composition of polymeric fluorescent substance 6> 2,5-dioctyl p-xylylene dibromide, and the liquid which dissolved 1.66 g of 2 methoxy 5-(2-ethylhexyloxy) p-xylylene dichloride in 100 g of xylene. After the liquid which dissolved the tert-butoxypotassium 6.72g in THF30g was dropped at a room temperature, it was made to react at a room temperature succeedingly for 7 hours. Next, this reaction mixture was poured out into methanol containing 3.5 ml of glacial acetic acid, it was crowded, and the generated red precipitate was filtered and collected. Next, washing, then ethanol / ion-exchange-water mixed solvent repeated and washed this precipitate by ethanol, and, finally it washed by ethanol. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymer 1.7g was obtained. Next, this polymer was dissolved in chloroform. This polymer solution was poured out into methanol, and reprecipitation refining was crowded and carried out. After collecting precipitate, reduced pressure drying of this was carried out, and the polymeric fluorescent substance 6 was obtained.

[0093]The number average molecular weight of polystyrene conversion of this polymeric fluorescent substance 6 was 6.0×10^5 . About the structure of this polymeric fluorescent substance 6, the spectrum equivalent to about 50:50 copolymer of 2,5-dioctyl- p-phenylenevinylene and 2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene was acquired by $^1\text{H-NMR}$.

[0094]Example 5 <measurement of absorption-spectrum and fluorescence spectrum> polymeric fluorescent substances 1-6 were able to be dissolved in chloroform. The spin coat of the chloroform fluid was carried out on the quartz plate the 0.1%, and the thin film of the polymer was created. The ultraviolet and visible absorption spectrum and fluorescence spectrum of this thin film were measured using recording spectrophotometer UV365 (made by Shimadzu), and the spectrophotofluorometer 850 (made by Hitachi), respectively. In each polymeric fluorescent substance, it asked for fluorescence intensity (relative value) by taking a wave number along a horizontal axis, plotting a fluorescence spectrum when it excites at 410 nm on it, determining area, and breaking by the absorbance in 410 nm. The polymeric fluorescent substances 1-4 of Examples 1-4 had fluorescence stronger than the polymeric fluorescent substances 5-6 of the comparative examples 1-2 as shown in Table 1.

[Table 1]

	高分子蛍光体	蛍光ピーク (nm)	蛍光強度 (相対値)
実施例 1	高分子蛍光体 1	554	1.23
実施例 2	高分子蛍光体 2	546	1.57
実施例 3	高分子蛍光体 3	548	1.41
実施例 4	高分子蛍光体 4	554	1.19
比較例 1	高分子蛍光体 5	588	0.29
比較例 2	高分子蛍光体 6	578	0.51

[0095]The 0.4wt% chloroform fluid of the polymeric fluorescent substance 1 was used for the glass substrate which attached the ITO film by a thickness of 150 nm by Example 6 <creation [of an element], and evaluation> sputtering technique, and membranes were formed by a thickness of 100 nm with the spin coat. After drying this at 80 °C under decompression for 1 hour, as the negative pole, subsequently 25 nm of aluminum [40 nm of] was vapor-deposited for calcium, and polymers LED was produced. All the degrees of vacuum at the time of vacuum evaporation were $1 - 8 \times 10^{-6}$ Torr(s). By impressing voltage to the obtained element, the EL

luminescence from the polymeric fluorescent substance 1 was obtained. Luminous efficiency was 3.3 cd/A.

[0096]

[Effect of the Invention] The polymeric fluorescent substance which has a specific repeating unit of this invention has strong fluorescence.

It can use conveniently as polymers LED or coloring matter for laser.

Polymers LED using this polymeric fluorescent substance is a low voltage and high luminous efficiency. Therefore, this polymers LED can be preferably used for devices, such as curved surface shape as a back light, the source of sheet-like light and the display device of a segment type, and a flat-panel display of a dot matrix.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-303066
(P2000-303066A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	4 J 0 0 2
	61/12		4 J 0 3 2
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-113897

(22) 出願日 平成11年4月21日 (1999. 4. 21)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 土居 秀二

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

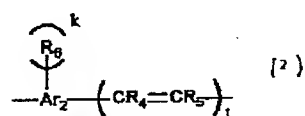
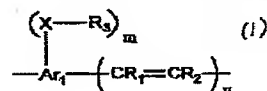
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 強い蛍光を有する高分子蛍光体と、該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供する。

【解決手段】 固体状態で蛍光を有し、式(1)と式(2)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、式(1)と式(2)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(1)で示される繰り返し単位が0.1~30モル%である高分子蛍光体。



[Ar₁、Ar₂: 主鎖部分に含まれる炭素原子数が6~60個のアリーレン基等。m: 1~4の整数。k: 1~4の整数。X: 酸素、硫黄。R₃: アルキル基、アリー

ル基、アリールアルキル基、複素環化合物基。R₁、R₂、R₃、R₄: 水素、アルキル基、アリール基、複素環化合物基、シアノ基。R₆: アルキル基、アリールアルキル基、n、l: 0または1]

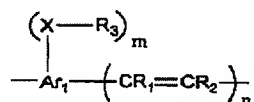
及び、当該高分子蛍光体が、該発光層中に含まれる高分子発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であり、下記式

(1) および式 (2) で示される繰り返し単位をそれぞれ 1 種類以上含み、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の 50 モル%以上であり、かつ式 (1) および式 (2) で示される繰り返し単位の合計に対して、式 (1) で示される繰り返し単位が 0.1 モル%以上 9 モル%以下であることを特徴とする高分子蛍光体。

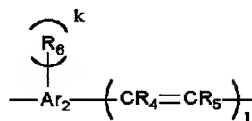
【化 1】



..... (1)

〔ここで、 Ar_1 は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が 6 個以上 60 個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が 4 個以上 60 個以下からなる 2 価の複素環化合物基である。 Ar_1 が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。 m は 1~4 の整数である。 X は酸素または硫黄を示す。 R_3 は、炭素数 5~20 のアルキル基、炭素数 6~60 のアリール基、炭素数 7~60 のアリールアルキル基、炭素数 4~60 の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~60 のアリール基、炭素数 4~60 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 n は 0 または 1 である。〕

【化 2】



..... (2)

〔ここで、 Ar_2 は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が 6 個以上 60 個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が 4 個以上 60 個以下からなる 2 価の複素環化合物基である。 k は 1~4 の整数である。 R_6 は、炭素数 5~20 のアルキル基、炭素数 7~60 のアリールアルキル基からなる群から選ばれる基を示す。 Ar_2 が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。 R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に水素、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~60 のアリール基、炭素数 4~60 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 1 は 0 または 1 である。〕

【請求項 2】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、請求項 1 記載の高分子蛍光

体が、該発光層中に含まれることを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 3】 少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けたことを特徴とする請求項 2 記載の高分子発光素子。

【請求項 4】 少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けたことを特徴とする請求項 2 記載の高分子発光素子。

【請求項 5】 陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 2~4 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 6】 陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 2~4 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 7】 陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 2~4 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子（以下、高分子 LED とすることがある。）に関する。

【0002】

【従来の技術】 無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機 EL 素子とすることがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。

【0003】 近年、有機蛍光色素を発光層とし、これと電子写真の感光体等に用いられている有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子とすることがある。）が報告されている（特開昭 59-194393 号公報）。有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があることから素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている

〔ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Jpn. J. Appl. Phys.) 第 27 巻、L269 頁 (1988 年)〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (J. Appl. Phys.) 第 65 巻、3610 頁 (1989 年)〕。

【0004】 また、主に低分子の有機化合物を用いる有機 EL 素子とは別に、高分子量の発光材料を用いる高分子 LED については、WO9013148 号公開明細書、特開平 3-244630 号公報、アプライド・フィジックス・レターズ (Appl. Phys. Let

t.) 第58巻、1982頁(1991年)などで提案されており、またWO9013148号公開明細書の実施例には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行うことにより共役系高分子に変換されたポリ(p-フェニレンビニレン)(以下、PPVということがある。)薄膜が得られることおよびそれを用いた素子が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特徴を有する共役系高分子が例示されている。アプライド・フィジックス・レターズ(Appl. Phys. Lett.) 第58巻、1982頁(1991年)にも、溶媒に可溶な高分子発光材料およびそれを用いて作成した高分子LEDが記載されている。

【0006】高分子LEDは、塗布により容易に有機層を製膜することができるので、低分子蛍光体を蒸着する場合と比較して、大面積化や低コスト化に有利であり、高分子であることから膜の機械的強度も優れていると考えられる。

【0007】従来、これら高分子LEDに用いられる高分子蛍光体としては、上記ポリ(p-フェニレンビニレン)以外にも、ポリフルオレン(ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.) 第30巻、L1941頁(1991年))、ポリパラフェニレン誘導体(アドバンスト・マテリアルズ(Adv. Mater.) 第4巻、36頁(1992年))などが報告されている。このように高分子LEDにおいて、強い蛍光を有する高分子蛍光体が求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、強い蛍光を有する高分子蛍光体と、該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供することにある。

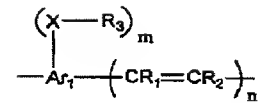
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情をみて鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を含む高分子蛍光体が、特に強い蛍光を有しており、なおかつ該高分子蛍光体を用いることにより、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDが得られることを見出し、本発明に至った。

【0010】すなわち本発明は、〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であり、下記式(1)および下記式(2)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)および式(2)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(1)で示される繰り返し単位が0.1モル%以上9モル%以下である高分子蛍光体に係るものである。

【0011】

【化3】

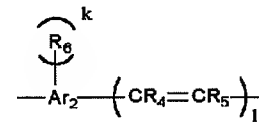


..... (1)

〔ここで、Ar₁は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4個以上60個以下からなる2価の複素環化合物基である。Ar₁が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。mは1~4の整数である。Xは酸素または硫黄を示す。R₃は、炭素数5~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数7~60のアリールアルキル基、炭素数4~60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。R₁、R₂は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。nは0または1である。〕

【0012】

【化4】



..... (2)

〔ここで、Ar₂は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4個以上60個以下からなる2価の複素環化合物基である。kは1~4の整数である。R₄は、炭素数5~20のアルキル基、炭素数7~60のアリールアルキル基からなる群から選ばれる基を示す。Ar₂が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。R₅、R₄は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。1は0または1である。〕

また、本発明は、〔2〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、上記高分子蛍光体が、該発光層に含まれる高分子発光素子に係るものである。

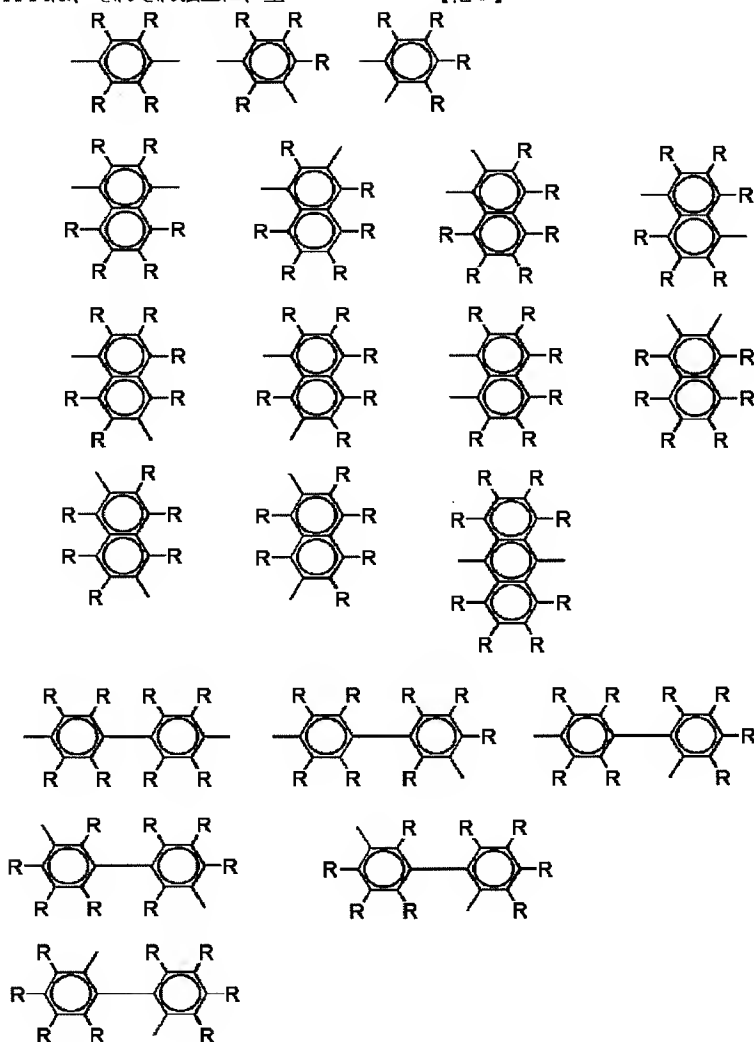
【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高分子蛍光体およびそれを用いた高分子LEDについて詳細に説明する。本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ で

あり、前記式(1)および式(2)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式

(1)および式(2)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(1)で示される繰り返し単位が0.1モル%以上9モル%以下である高分子蛍光体である。繰り返し単位の構造にもよるが、式(1)で示される繰り返し単位が0.2モル%以上8モル%以下であることが好ましい。

【0014】 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立に、主



【0017】

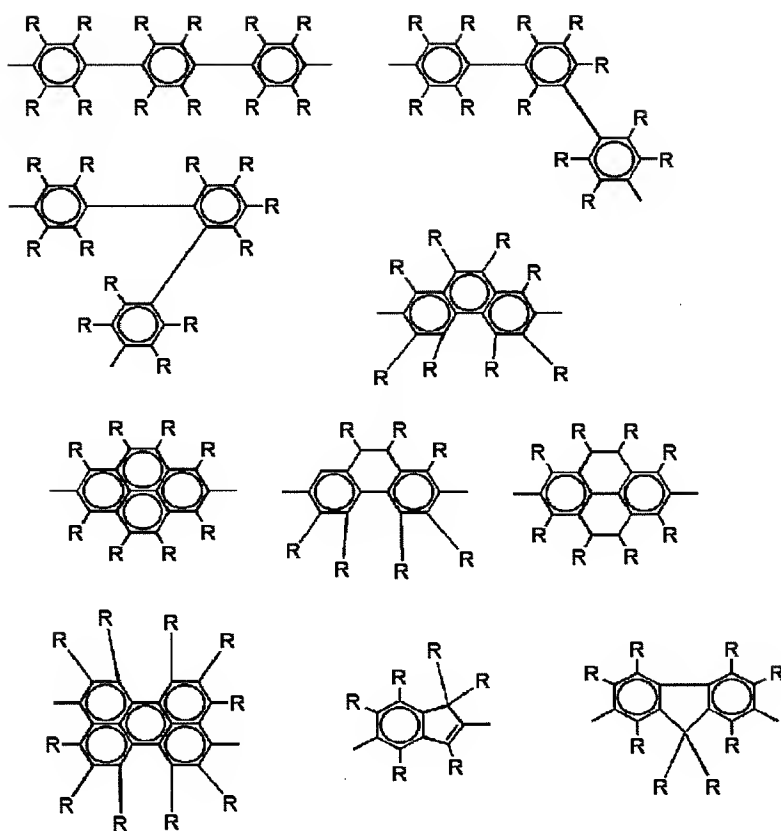
鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基である。

【0015】 Ar_1 および Ar_2 としては、高分子蛍光体の蛍光特性を損なわないように選択すれば良く、具体的な例としては下記化5、化6、化7、化8に例示された二価の基が挙げられる。

【0016】

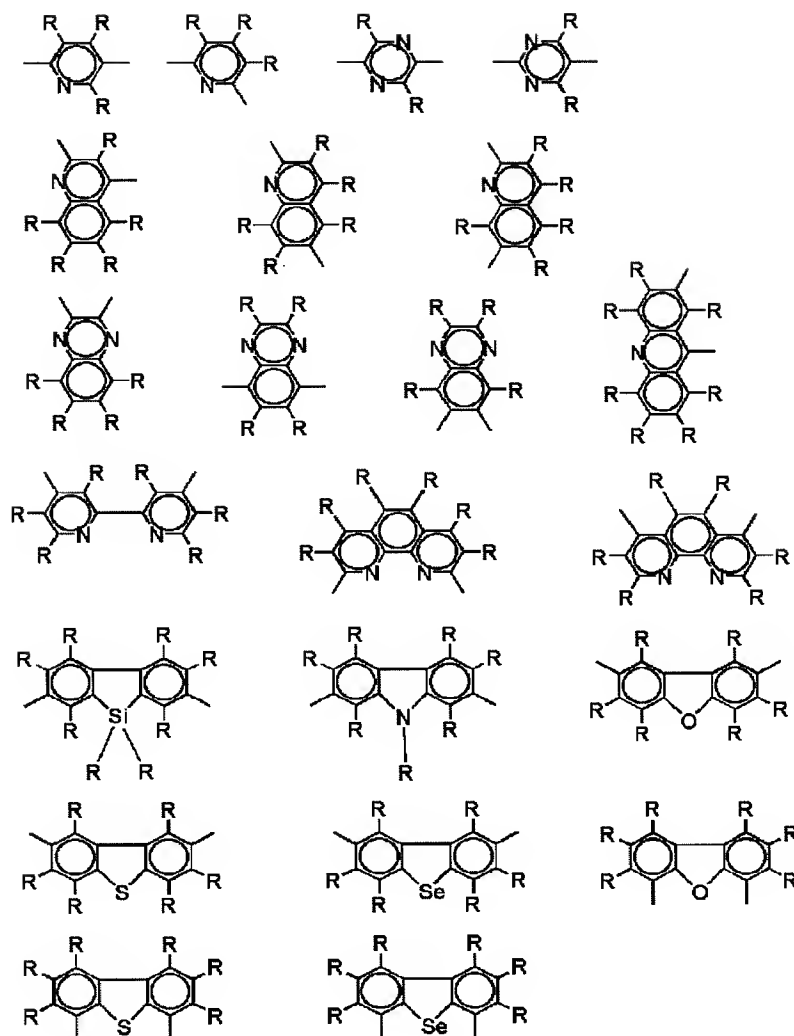
【化5】

【化6】



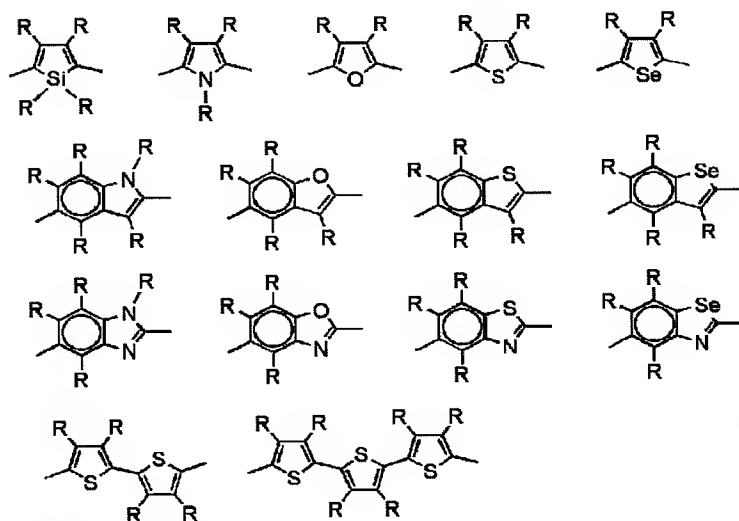
【0018】

【化7】



【0019】

【化8】



【0020】ここで、Ar₁の場合には、Rは、水素、または-X-R₃で示される置換基であるが、Ar₁が-

X-R₃で示される置換基を1~4個有するように選択される。Ar₂の場合には、Rは、水素、またはR₃で示

される置換基であるが、 A_{R1} が R_6 で示される置換基を1～4個有するよう選択される。上記の例において、1つの構造式中に複数の R を有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。溶媒への溶解性を高めるためには、置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0021】 X は、酸素または硫黄を示すが、酸素が特に好ましい。 R_3 は、炭素数5～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数4～60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基である。

【0022】具体的な例としては、炭素数5～20のアルキル基としては、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好ましい。

【0023】炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1\sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0024】炭素数7～60のアリールアルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルプロピル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルプロピル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルプロピル基が好ましい。

【0025】炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ビリジル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルビリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ビリジル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルビリジル基が好ましい。

【0026】 R_6 は、炭素数5～20のアルキル基、炭素数7～60のアリールアルキル基からなる群から選ばれる基である。

【0027】具体的な例としては、炭素数5～20のアルキル基としては、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デ

シル基が好ましい。

【0028】炭素数7～60のアリールアルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルプロピル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルプロピル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルメチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルエチル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルプロピル基が好ましい。

【0029】 R の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合の例としては、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1\sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、 A_{R1} または A_{R2} の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

【0030】上記式(1)において、 n は0または1であり、上記式(2)において、1は0または1である。上記式(1)における R_1 、 R_2 および上記式(2)における R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

【0031】 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 が、水素またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

【0032】炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、フェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0033】炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ビリジル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルビリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ビリジル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルビリジル基が好ましい。

【0034】また、高分子蛍光体の末端基は、重合活性

基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるため、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平 9-45478 号公報の化 10 に記載の置換基等が例示される。

【0035】該高分子蛍光体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平 5-202355 号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物との Wittig 反応による重合、ジビニル化合物とジハロゲン化合物とのもしくはビニルハロゲン化合物単独での Heck 反応による重合、ジアルデヒド化合物とジ亜リン酸エステル化合物との Horner-Wadsworth-Emmons 法による重合、ハロゲン化メチル基を 2 つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を 2 つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物との Knoevenagel 反応による重合などの方法が例示される。

【0036】また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーから Suzuki カップリング反応により重合する方法、 FeCl_3 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0037】なお、該高分子蛍光体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式 (1) および式 (2) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでもよい。また、式 (1) および式 (2) で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、エーテル基、エステル基、アミド基、イミド基などを有する非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。また、該高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が 3 つ以上ある場合も含まれる。

【0038】また、薄膜からの発光を利用するので該高分子蛍光体は、固体状態で発光を有するものが好適に用いられる。該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光

体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に 0.1 重量%以上溶解させることができる。

【0039】該高分子蛍光体は、分子量がポリスチレン換算で $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であり、それらの重合度は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは 20~10000、さらに好ましくは 30~10000、特に好ましくは 50~5000 である。

【0040】これらの高分子蛍光体を高分子 LED の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0041】次に、本発明の高分子 LED について説明する。本発明の高分子 LED の構造としては、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子 LED において、本発明の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれることが必要である。また、本発明の高分子 LED としては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子 LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子 LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子 LED 等が挙げられる。例えば、具体的には、以下の a)~d) の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
 - b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
 - c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
 - d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0042】ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に 2 層以上用いてもよい。

【0043】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0044】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0045】本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。例えば、具体的には、以下のe)~p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0046】電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0047】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光素子のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^2 以下がより好ましく、 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^1 以下がさらに好ましい。通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0048】ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。電荷注入層の膜厚としては、例えば 1nm ~ 100nm であり、 2nm ~ 50nm が好ましい。

【0049】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導

体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0050】膜厚 2nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0051】具体的には、例えば、以下のq)~ab)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- aa) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極
- ab) 陽極／膜厚 2nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2nm 以下の絶縁層／陰極

【0052】高分子LED作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0053】発光層の膜厚としては、用いる高分子蛍光体によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1nm から

1 μm であり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0054】発光層に例えば該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルプタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0055】具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0056】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体が例示される。

【0057】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0058】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0059】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0060】ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB230019

6号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0061】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0062】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0063】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0064】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0065】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0066】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μm であり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0067】本発明において、高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導

体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。

【0068】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0069】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムがさらに好ましい。

【0070】電子輸送層の成膜法としては、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0071】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0072】溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0073】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0074】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料に

よって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0075】本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、発光層を塗布することができるものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0076】本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO₂)等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、ZnO、SnO₂が好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0077】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。

【0078】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0079】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子が傷つくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止すること

ができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0080】本発明の高分子LEDを用いて面状の素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成すればよい。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分けることにより、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。

【0081】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

実施例1

<高分子蛍光体1の合成> p-(2-エチルヘキシル)トルエンのブロムメチル化物2gと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシリレンジクロリド0.067gとを乾燥1,4-ジオキサン350gに溶解し、15分間窒素でバブリングし脱気した後、反応溶液を95℃まで昇温した。この溶液に、t-ブロキシカリウム1.4g/乾燥1,4-ジオキサン20gの溶液を5分で滴下した。さらにこの溶液を97℃に昇温した後、t-ブロキシカリウム1.2g/乾燥1,4-ジオキサン15gの溶液を滴下した。そのまま98℃で2時間反応させた。反応後、50℃に冷却し、酢酸/1,4-ジオキサンの混合液を加えて中和した。室温に放冷後、この反応液を攪拌したイオン交換水中に注ぎこんだ。次に析出した沈殿をろ別し、メタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して重合体0.3gを得た。次に、これをテトラヒドロフランに溶解し、これをメタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、高分子蛍光体1を得た。

【0082】該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 6.4×10^4 であった。該高分子蛍光体1の構造については、¹H-NMRにより、2-メチル-5-(2-エチルヘキシル)-p-フェニレンビニレンと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレンの約92:8の共重合体に相当するスペクトルが得られた

【0083】実施例2

<高分子蛍光体2の合成> 2,5-ジオクチル-p-キシリレンジクロリド2.44gと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシリレンジクロリド0.13gとをキシレン150gに溶解した液に、tert-ブトキシカリウム3.36gをTHF30gに溶解した液を、室温で滴下した後、引き続いて室温で7時間反応させた。次に、この反応液を、氷酢酸1.8mlを含むメタノール中にそそぎ込み、生成した赤色の沈殿を、ろ過して、回収した。

【0084】次に、この沈殿をエタノールで洗浄、続いて、エタノール/イオン交換水混合溶媒で繰り返し洗浄し、最後に、エタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して重合体1.5gを得た。次に、この重合体をクロロホルムに溶解した。この重合体溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。沈殿を回収した後、これを減圧乾燥して高分子蛍光体2を得た。

【0085】該高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は、 4.0×10^5 であった。該高分子蛍光体2の構造については、¹H-NMRでにより、2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレンと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレンの約96:4の共重合体に相当するスペクトルが得られた

【0086】実施例3

<高分子蛍光体3の合成> 2,5-ジオクチル-p-キシリレンジクロリド2.44gと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシリレンジクロリド0.21gとを乾燥1,4-ジオキサン300gに溶解し、15分間窒素でバブリングし脱気した後、反応溶液を90℃まで昇温した。この溶液に、t-ブロキシカリウム1.4g/乾燥1,4-ジオキサン20gの溶液を5分で滴下した。さらにこの溶液を97℃に昇温した後、t-ブロキシカリウム1.2g/乾燥1,4-ジオキサン15gの溶液を滴下した。そのまま95℃で3時間反応させた。反応後、50℃に冷却し、酢酸/1,4-ジオキサンの混合液を加えて中和した。室温に放冷後、この反応液を攪拌したイオン交換水中に注ぎこんだ。次に析出した沈殿をろ別し、エタノールで洗浄した。これを減圧乾燥し、重合体1.1gを得た。次に、これを、クロロホルムに溶解した後、これをメタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、高分子蛍光体3を得た。

【0087】該高分子蛍光体3のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.6×10^5 であった。該高分子蛍光体3の構造については、¹H-NMRにより、2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレンと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレンの約92:8の共重合体に相当するスペクトルが得られた

【0088】実施例4

＜高分子蛍光体4の合成＞2, 5-ジオクチル-p-キシリレンジブロミド2. 44 gと2, 5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライド0. 17 gとをキシレン150 gに溶解した液に、tert-ブトキシカリウム3. 36 gをTHF 30 gに溶解した液を、室温で滴下した後、引き続いて室温で7時間反応させた。次に、この反応液を、氷酢酸1. 8 mlを含むメタノール中にそそぎこみ、生成した赤色の沈殿を、ろ過して、回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄、続いて、エタノール/イオン交換水混合溶媒で繰り返し洗浄し、最後に、エタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して重合体1. 3 gを得た。次に、この重合体をクロロホルムに溶解した。この重合体溶液をメタノール中にそそぎこみ、再沈精製した。沈殿を回収した後、これを減圧乾燥して高分子蛍光体4を得た。

【0089】該高分子蛍光体4のポリスチレン換算の数平均分子量は、 4.0×10^5 であった。該高分子蛍光体4の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ により、2, 5-ジオクチル-p-フェニレンビニレンと2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレンの約96:4の共重合体に相当するスペクトルが得られた。

【0090】比較例1

＜高分子蛍光体5の合成＞2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシリレンジクロライド3. 32 gをTHF 300 gに溶解した溶液に、tert-ブトキシカリウム6. 72 gをTHF 30 gに溶解した液を、室温で滴下した後、引き続いて室温で7時間反応させた。次に、この反応液を、氷酢酸3. 5 mlを含むメタノール中にそそぎこみ、生成した赤色の沈殿を、ろ過して、回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄、続いて、エタノール/イオン交換水混合溶媒で繰り返し洗浄し、最後に、エタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して重合体1. 3 gを得た。次に、この重合体をトルエンに溶解した。この重合体溶液をメタノール中にそそぎこみ、再沈精製した。沈殿を回収した後、これを減圧乾燥して高分子蛍光体5を得た。

【0091】該高分子蛍光体5のポリスチレン換算の数平均分子量は、 9.9×10^4 であった。該高分子蛍光体5の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ により、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p

-フェニレンビニレン)に相当するスペクトルが得られた。

【0092】比較例2

＜高分子蛍光体6の合成＞2, 5-ジオクチル-p-キシリレンジブロミド2. 44 gと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシリレンジクロライド1. 66 gとをキシレン100 gに溶解した液に、tert-ブトキシカリウム6. 72 gをTHF 30 gに溶解した液を、室温で滴下した後、引き続いて室温で7時間反応させた。次に、この反応液を、氷酢酸3. 5 mlを含むメタノール中にそそぎこみ、生成した赤色の沈殿を、ろ過して、回収した。次に、この沈殿をエタノールで洗浄、続いて、エタノール/イオン交換水混合溶媒で繰り返し洗浄し、最後に、エタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して重合体1. 7 gを得た。次に、この重合体をクロロホルムに溶解した。この重合体溶液をメタノール中にそそぎこみ、再沈精製した。沈殿を回収した後、これを減圧乾燥して高分子蛍光体6を得た。

【0093】該高分子蛍光体6のポリスチレン換算の数平均分子量は、 6.0×10^5 であった。該高分子蛍光体6の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ により、2, 5-ジオクチル-p-フェニレンビニレンと2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレンの約50:50の共重合体に相当するスペクトルが得られた。

【0094】実施例5

＜吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定＞高分子蛍光体1～6は、クロロホルムに溶解させることができた。その0. 1%クロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを、それぞれ自記分光光度計UV365(島津製作所製)、蛍光分光光度計850(日立製作所製)を用いて測定した。また、各高分子蛍光体において、410 nmで励起した時の蛍光スペクトルを横軸に波数をとってプロットして面積を求め、410 nmでの吸光度で割ることにより、蛍光強度(相対値)を求めた。表1に示したとおり、実施例1～4の高分子蛍光体1～4は、比較例1～2の高分子蛍光体5～6よりも強い蛍光を有していた。

【表1】

	高分子蛍光体	蛍光ピーク (nm)	蛍光強度 (相対値)
実施例1	高分子蛍光体1	554	1. 23
実施例2	高分子蛍光体2	546	1. 57
実施例3	高分子蛍光体3	548	1. 41
実施例4	高分子蛍光体4	554	1. 19
比較例1	高分子蛍光体5	588	0. 29
比較例2	高分子蛍光体6	578	0. 51

【0095】実施例6

＜素子の作成および評価＞スパッタ法により150 nm

の厚みでITO膜を付けたガラス基板に、高分子蛍光体1の0. 4 wt.%クロロホルム溶液を用いてスピンコー

トにより100nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極として、カルシウムを25nm、次いでアルミニウムを40nm蒸着して、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-4}$ Torrであった。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子蛍光体1からのEL発光が得られた。発光効率は3.3cd/Aであった。

【0096】

【発明の効果】本発明の特定の繰り返し単位を有する高分子蛍光体は、強い蛍光を有しており、高分子LEDやレーザー用色素として好適に用いることができる。また、該高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、低電圧、高発光効率である。したがって、該高分子LEDは、バックライトとしての曲面状や面状光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H05B 33/22

H05B 33/22

Z

(72) 発明者 北野 真

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

F ターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB18 BA06

CA01 CA03 CA05 CA06 CB01

DA00 DB03 EB00 FA01

4J002 CE001 FD116 GP00

4J032 BA04 BA05 BA09 BA14 BB03

BB09 BC03 BC12 CA04 CA07

CA12 CA14 CA43 CA45 CA53

CA54 CB04 CB12 CC01 CD01

CE03 CE22 CG03